(11)特許出限公開番号 € 戡 ধ 华 噩 ধ (12) (18) 日本図本部庁 (J P)

特開平6-172468

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.* C 0 8 F 299/02 2/44 C 0 8 K 3/36 5/3477 C 0 8 L 71/12	機別記事 MRS MCの LON	庁内整理番号 7442-4 J 7442-4 J 9167-4 J	 (t.	技術表示箇所登金額次 素質次 関次項の数 5 (全 15 頁)
(22) 出題 日 中 在	将原平 4-351057 平成 4 年(1992) 12.月 7 日	B 2.	(71) 出關人 000000003 地化成工場 大阪府大陸 (72) 発明者 新井 雄姓 神奈川県川 10代2) 東明省 片奇 照起 神奈川県川 地奈川県川	000000033 陷化成工業株式会社 大阪府大阪市北区建島(17目2每6号 新井 建设 神奈川県川崎市川崎区夜光17目3番1号 旭化成工条株式会社内 片帘 照雄 神奈川県川崎市川崎区夜光17目3番1号 旭化成工業株式会社内 神泉川県川崎市川崎区夜光17目3番1号 旭化成工業株式会社内

新規な硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物 (54) [発用の名称]

(57) [聚构]

機械特性、耐薬品性および耐熱性を示すポリフェニレン [目的] 硬化後に優れた低熱節張率特性、誘電特性、 エーテル樹脂組成物を得る。

トリアリル (イソ) シアヌレートおよびシリカを必須成 【構成】 不飽和基を有するポリフェニレンエーテル、 分として所定の組成範囲内にて目的の組成物を得る。

梅開平6-172468 3

を含むポリフェニレンエーテル数配、(b)、(a)成 分と (b) 成分の和100無量部を基準として、2~6 0 風気節のトリアリルインシアヌレートおよび/または (a), (a) 成分と(b) 成分の和1 0 0 国景部を基準として、9 8~4 0 国景部の不飽和基 トリアリルシアヌレート、 (c) 、 (a) 成分と (b) 成分の和100塩量部を基準として10~400塩量部 のシリカからなることを特徴とする硬化性ポリフェニレ ンエーテル系樹脂粗成物。

成分の和100重量部を基準として10~100重量部 一テル系樹脂粗成物を硬化して得られた硬化ポリフェニ を含むポリフェニレンエーテル徴脂、(b)、(a)成 0 無最低のトリアリルインシアヌレートおよび/または (c) 成分、および (d) 成分の和100萬畳部を基準 【請求項2】 請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエ [翻求項3] (a), (a) 成分と(b) 成分の和1 00重量部を基準として、98~40重量部の不飽和基 分と(b)成分の和100單量部を基準として、2~6 として5~90塩量部の基材、からなることを特徴とす トリアリルシアヌレート、 (c) 、 (a) 成分と (b) のシリカ、および (d)、 (a) 成分、 (b) 成分、 フンエードル体粒間種成物。 る硬化性複合材料。

【醋水項5】 醇水項4配軌の硬化複合材料と金属箔か 【酵求項4】 酵求項3記載の硬化性複合材料を硬化し て得られた硬化複合材料。 らなる街屋棒。

[発明の詳細な説明] [0000]

テルが関示されている。

8

得られる硬化体に関する。さらに本発明は、該樹脂組成 硬化体と金属箱からなる積層体に関する。本発明の樹脂 【産業上の利用分野】本発明はシリカを含む硬化性ポリ フェニレンエーテル系樹脂包成物およびこれを硬化して 物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、および 耐熱性、寸法安定性を示し、電子産業、宇宙・航空機産 薬等の分野において務電材料、絶縁材料、耐熱材料に用 組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、 いることができる。

機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指 向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより 優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、成形性が要求さ れつつある。例えばプリント配線基板としては、従来か らのフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂 を基材とした網張り積層板が用いられてきた。これらは 各種の性能をパランス良く有するものの、電気特性、特 に高周波領域での終電特性が悪いという欠点を持ってい 【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子 [0002]

ンエーテルが近年往目をあび網張り積層板への応用が試

ンエーテルは200℃以上の高温に帰されると変形を起 【0003】ポリフェニレンエーテルは被核的特価と塩 料として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱 性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐 繁在では決して十分とは笛えない。即ち、ポリフェニレ こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用と して形成された網絡の剥離を引き起こす。またポリフェ **ニレンエーテルは、既、アルカリ、熱水に対しては強い** 置換炭化水業化合物に対する抵抗性が衝めて弱く、これ 気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであ り、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板粒 抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン らの路様に路解する。

れている。具体例を挙げると、2・アリル・6・メチル フェノールまたは2, 6 - ジアリルフェノールの重合体 Alournal of Polymer Scien 62号には、2, 6・ジメチルフェノールと2・アリル 【0004】ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬品 住を改善する一つの方法として、ポリフェニレンエーテ ルの領中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて破 化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が投棄さ ce誌, 第49巻, 267頁 (1961) に展示されて いる。米因体許第3281393号および同34220 - 6・メチルフェノールまたは2,6・ジアリルフェノ - ルとの共国合体が開示されている。また米国特許第4 634742号には、ピニル基置換ポリフェニレンエー

ゲン型袋贷化水業溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持 26号)。しかし以上のいずれの硬化柱ボリフェニレン あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテ と、そして得られる硬化体は芳香族炭化水茶溶媒やハロ つことを見い出した (特開平1・69628号、同1・ エーテルも、熱醇强係数が従来のポリイミド樹脂などに 【0005】さらに本発明者らは、先にプロパルギル基 ル、ならびに三里結合あるいは二里結合を含むポリフェ 69629号, 同1-113425号, 同1-1134 **大人ト地かしたために、彼西板用材料や対止材用後とし** コレンエーテルを発用し、これらが嵌化回館にあるこ ては寸法安定性という点で不十分な場合があった。

8

一テル系樹脂組成物を提供しようとするものである。以 事情に鑑みてなされたものであり、硬化性ポリフェニレ ンエーテル樹脂の優れた豚電特性と機械特性を損なうこ と無く、かつ硬化後において優れた耐薬品性、耐熱性に 加えて熱膨張係数の低い新規な硬化性ポリフェニレンエ 引いて述べたが、本発明の樹脂組成物により熱酸領率の 「発明が解決しようとする課題」本発明は以上のような 上の部分はプリント配線板用積層板および封止材を例に [0000]

20

る。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレ

梅関平6−172468 3

低い寸法安定性の良好な硬化物が得られるので、この樹 脂組成物を他の成形体の製造にも好遊に用い得ることは

いうまでもない。

10 においては副薬品性、耐熱性に加えて優れた低熱酸強特 な課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、(a)不 ヌレート、(c)シリカを混合することにより、硬化後 佐を示す硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が得 られることを見出し本発明を完成した。本魁明は次に述 【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のよう **包和基を合むポリフェニレンエーテル被脳、(b)トリ** アリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシア べる5つの発明により構成される。

【0009】本発明の第2は、上配第1発明の硬化性ポキ 成分と(b)成分の和100型量部を基準として、98 ~40 異量師の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル 問題、(b)、(a) 成分と(b) 成分の和100単量 0~400単量部のシリカからなることを特徴とする税 部を基準として、2~60種種部のトリアリルイソシア メレートおよび/またはトリアリルシアメレート、およ び(c)、(a) 成分と(b) 成分の和を基準として1 [0008] すなわち本発明の第1は、(8)、(8) 化住ボリフェニレンエーテル系製励組成物を提供する。

$$Q \leftarrow J - H$$

[式中、mは1~6の監数であり、Jは次式 (II) で表 される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエ

ーナン在であり

製基を有する多官能性フェノール化合物の残基を要す Qはmが1のとき水素原子を敷し、mが2以上のときは 一分子中に2~6個のフェノール性水酸基を持ち、フェ ノール水酸基のオルト位およびパラ位に取合不活性な置

$$x \leftarrow cH_1 \rightarrow c = c$$

$$R$$

$$Y \leftarrow CH_1 \rightarrow C = C - R_1$$

Yは各々独立に塩森、臭森またはヨウ森であり、R: ~ R。は各々独立に水紫、メチル基又はエチル基であ る。)Xおよび/またはY、下記アルケニル基および/ (式中、1、 kは各々独立に1~4の整数であり、X.

材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発 *リフェニレンエーテル米樹脂組成物を硬化して得られた エーテル米樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を 提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合 明の類5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔から なる徴層体を提供する。これらの発明について以下に詳 本発明の第3は、上配第1発明の硬化性ポリフェニレン 硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。 つく既配する。

[0010] まず本発明の第1および第2である硬化性 ポリフェニレンエーテル米樹脂組成物とその硬化体につ フェニレンエーテル被脂とは、ポリフェニレンエーテル 類に対して倒鎖として贷業-贷業二重結合ねよび/また は炭素-炭素三蛋結合を含む不飽和基を導入したものを 旨す。その例としては、次の一般式(1)で扱されるポ リフェニレンエーテル截脂と一般式(! 1 1)のアルケ ニルハライドおよび/または一般式 (IV) のアルキニ いて説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組 成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリ ルハライドの反応生成物から成る故語であって、

[0013] *7.)

$$(cH_1) \xrightarrow{\Gamma} c = c$$

$$R_1 \xrightarrow{R_1} R_2$$

$$R_2 \xrightarrow{R_1} R_3$$

またはアルキニル基が夫々共有的にポリフェニレンエー (A)

テル樹脂に結合している樹脂を挙げることができる。 [0014] 20

169

$$(\mathsf{CH}_2)_{\overline{k}} \subset \mathsf{C} \subset \mathsf{R}_{\ell} \qquad \text{(14')}$$

* [0016] 間について説明すると、Qの代表的な例としては、次の 10 (化5) 【0015】 一覧式(1)のポリンェにアンエードル数 4種の一般式で表される化合物群が挙げられる。

$$A_1 \xrightarrow{A_1} A_2 \xrightarrow{A_1} A_2$$

$$\begin{bmatrix} z_1 & b_1 \\ b_1 & b_2 \end{bmatrix} \qquad x_1 + b_2$$

[0017] (4<u>k</u>e) 8 体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、Z (式中、A: 、A: は同一または異なる炭素数1~4の f類状アルキル基を表し、X, は脂肪族炭化水素残基お **よびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの** 置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルポニル基 を表し、Y. は脂肪酸炭素水素残基およびそれらの置換 既導体、芳智族炭素水素残基およびそれらの置換誘導

とYi 、Ai とZi の結合位置はすべてフェノール性水 1 は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表しA 数基のオルト位およびパラを示し、「は0~4、Sは2 **, と直接結合した2つのフェニル基、A, とX, 、A,** ~6の整数を表す。)具体例として、

$$c_{H_1}$$

$$c_{H_1}$$

$$c_{H_2}$$

$$c_{H_3}$$

$$c_{H_4}$$

(Æ7.)

[0018]

特開平6-172468 10 CH, (9) 10-

年がある.

(IE)

- NR14R15

換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表し、R

14、Risが同時に水来であることはない。) 111) 次の一般式で表される末端基、

(0022)

(式中、R。~R16は各々独立の水森、アルキル基、置

(式中、Ris~Rioは各々独立に水器、アルキル基、量 換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表し、R 50 :1~R:1は各々独立に水薬、アルキル基、配換アルキル

1694

8

13

14

換アリール基を表し、Arはアリール基、置換アリール 基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、

の単位または末塔基に対し、スチレン、メタクリル酸メキ iv)上記式(II)および一般式(V)~(VII)

(ここでPhはフェニル基を投す。) 等が挙げられる。 -校式 (VI) の単位の例としては、

(fc 1 2)

[0024]

CH,

母が挙げられる。─般式 (V ! !) の未婚基の例として CH, N (CH, CH, CH, CH,),

[0025]

事が挙げられる。

ドの具体的な例を挙げると、アリルクロライド、アリル テン、トランスーおよび/またはシスー1ープロモー2 ープテン、トランスーおよび/またはシスー1ークロロ [0026] 次に一般式 (111) のアルケニルハライ プロマイド、アリルアイオダイド、4ープロモー1ーブ

★チルなどの不飽和結合を持つ国合性モノマーをグラフト **監合させて得られる単位または末端基。─般式(V)の** 単位の例としては、 [0023] (R11)

ン、5ープロモー1ーベンテン、4ープロモー2ーメチ ルー2ープテン、6ープロモー1ーヘキセン、5ープロ **-2-プテン、1-クロロ-2-メチル-2-プロペ** モー2 - メチル-2 - ペンテン等がある。

モー1ープチン、4ープロモー2ープチン、5ープロモ [0027] **一般式** (IV) のアルキニルハライドの具 体的な例を挙げるとプロパルギルクロライド、プロパル ギルブロマイド、プロパルギルアイオダイド、4ープロ ドー2ーベンチン、1ーヨードー3ーヘキシン、6ープ ロモー1-ヘキシン等がある。これらのアルケニルハラ イドおよびアルキニルハライドは、一種のみあるいは二 -1-ベンチン、5-プロモ-2-ベンチン、1-ヨー 重以上をあわせて用いることができる。 8

232260号、同2-233759号に開示された方 を有機金属でメタル化し、続いてアルケニルハライド [0028] 本発明の(a)成分に用いられる不飽和基 が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば特 **払に従い、一般式(1)のポリフェニレンエーナル結婚** で置換反応することにより製造することができる。本方 少なくとも次の2種ないし3種の構造式で扱される単位 開昭64-69628号、同64-69629号、特関 平1-113425号、岡1-113426号、岡2-(111) および/またはアルケニルハライド (1V) **法に従って製造されるポリフェニレンエーテル樹脂は、**

おネグノボたは

* [0030] (式中、Rは前配アルケニル基 (111') および/ま たはアルキニル基(1V')を表す。)さらには上配の

他、次の単位を含むこともある。

(1111)

【式中、Mはハロゲンを数す。】

B には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかし て0以上30風量%以下の範囲であり、より好ましくは 0以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられ 明の硬化性ポリフェニレンエーテル茶樹脂組成物に離燃 性を付与できるという効果がある。麒燃性を付与する場 合好ましいハロゲンの含量は1重量%以上である。しか し30 重量%を越えるとポリフェニレンエーテル樹脂自 【0031】上記一般式 (AIII) に由来するハロゲ ンの合意は、蚊ボリフェコレンエーテル樹脂を基準とし る不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中 ながらハロゲンが特に塩素、臭素である場合には、本発 体の熱安定性が低下するので好ましくない。

[0032] 上記の方法で得られる不飽和基が導入され 以下に述べるポリフェニフンエーテル米哲丽とアリルブ ロマイド、アリルクロライド、プロパルギルプロマイ ド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂 たポリフェニレンエーテル数船の好ましい例としては、

2, 6ージメチルフェノールの単独重合で得られるポリ **ポリ (2, 6ージメチルー1, 4ーフェニレンエーテ** 【0033】 ポリフェニレンエーテル茶樹脂としては、 (2, 6ージメチルー1, 4ーフェニレンエーテル)

ルフェノールと2, 3, 6ートリメチルフェノールの共 **重合体、2, 6 — ジメチルフェノールと2, 6 — ジメチ** ル)のポリスチレングラフト共駐合体、2,6ージメチ ルー3-フェニルフェノールの共取合体、2, 6-ジメ チルフェノールを多官能性フェノール化合物

Q+H)

[0034]

(4F16)

平1-29748号に開示されているような一般式 (V) および (VI) の単位を含む共氧合体、例えば特 倒平1-135763号に開示されているような一般式 一テル樹脂、例えば特開昭63-301222号、特開 (V) の単位および一般式 (V 1 1) の未婚基を合む樹 の存在下で里合して得られた多官館性ポリフェニレンエ

【0035】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系 樹脂粗成物に用いられる不飽和基を含むポリフェニレン エーテル樹脂の色の例としては、次のような繰り返し単 位を含む樹脂を挙げることができる。 脂等を挙げることができる。 8

[0036] (R17)

12

(式中、Rss、Rssは各々独立の水器、アルキル基、フ

B 同じく2- (2-ブテニル) -6-メチルフェノー* [0037] 具体的な例としては、米国特許第3422 ジメチルー4ープロモフェノールの共宜合体、特公昭6 062号に開示されているような2-アリルー6-メチ ルフェノールと、2, 6 - ジメチルフェノールの共重合 体、米国特群第3281393号に開示されているよう な2, 6ージアリル-4ープロモフェノールと2, 6-3-47733号に開示されているような2,6-ジブ レニルフェノールと2, 6-ジメチルフェノールの共宜 合体、同じく2, 6ーピス (2ープテニル) フェノール 6ージシンナミルフェノールと2, 6ージメチルフェノ 一ルの共重合体、特開昭58-27719号の開示され ているような 2 ープレニルー 6 -メチルフェノールの単 徴餌合体、 厄じく 2 ープレニルー 6 -メチルフェノール (2-プテニル) -6-メチルフェノールの単独重合 と2, 6ージメチルフェノールの共勲合体、同じく2ー と2, 6 - ジメチルフェノールの共重合体、同じく2,

×100 (+1/9) 不飽和基の合置= ー

[0041] 不飽和基の含量が0. 1モル米未満では硬 40 線板用プリプレグとしては、粘度数の小さい微脂が好ま 化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくな い。逆に100モル%を越えると硬化後において非常に **覧くなるので好ましくない。また本発明において用いら** れる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂 の分子最については、30℃、0、58/d1のクロロ ホルム溶液で測定した粘度数ヵ3p/cが0. 1~1.

-シンナミル-6-メチルフェノールの単独重合体、同 *ルと2, 6ージメチルフェノールの共竄合体、同じく2 じく2ーシンナミルー6ーメチルフェノールと2,6-ジメチルフェノールの共重合体等が挙げられる。 8

[0038] また米国特許第4634742号に開示さ テル)の2,6位のメチル基をピニル基に変換して得ら れる樹脂、同じくポリ (2, 6ージメチルー1, 4ーフ を合むポリフェニンンエーデル数据の好ましい例の一つ れたポリ (2, 6ージメチル-1, 4ーフェニレンエー ェニレンエーテル)のフェニル基の3,5位にピニル基 を導入して得られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基

【0039】本発明において用いられる不飽和基を含む ポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の含量の範囲 は、次式の定義に従った場合の、1モル%以上100モ ル%以下、より好ましくは0. 5モル%以上50モル%

以下が好適である。

[0040]

不飽和基の金モル数 フェニル語の全モル数

(K18) を重視する硬化性樹脂組成物、例えば封止材料や多層配 0の範囲にあるものが良好に使用できる。溶験做脂流れ

【0042】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組 それぞれ次の構造式で表される3官能性モノマーであ 成物の (b) 成分として用いられるトリアリルインシア **ヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、**

[0043]

11

化後において非常に貼い材料になるので好ましくない。

8 5. すなわち、プレス時の数脂流れの向上と架構密度の レイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートはそ れぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合 【0044】本発明を実施する上においては、トリアリ トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレ **ートは、可塑剤ならびに架橋剤としての効果を発揮す** で混合して用いることが可能である。本発明において、 向上をもたらす。

【0045】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂粗 成物の(c)成分として用いられるシリカとは、化学的 には二類化ケイ株(S10。)である。以下一般に用い られている通称であるシリカを用いる。本発明のポリフ ェニレンエーテル系樹脂粗成物の (c) 成分は、硬化後 の樹脂組成物の寸法安定性の向上に寄与するという特徴 を有し、かつ硬化組成物の機械的特性および誘電特性に 【0046】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組 子形状で平均粒径4~10μの粒度分布の広いものがよ 成物には、必要に応じて(c)成分と樹脂との界面にお ける接着性を改善する目的で、あらかじめカップリング ング剤を添加してもよい。また、(c)成分の粒子形状 や粒径は特に規定しないが、好ましくは破砕タイプの粒 い。さらに、破砕タイプと球状タイプを組合して用いて 剤処理した(c)成分を用ることができる。カップリン が刻としては、シランカップリング剤、チタネートカッ プリング剤、アルミニウム条カップリング剤、ジルコア また、(a)~(c)成分を混合する際に上記カップリ ルミネートカップリング剤等一般のものが使用できる。

重量部を越えると誘電特性、吸湿特性が低下し、また硬 のうち(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和 [0047] 以上説明した (a) ~ (c) の3つの成分 100重量部を基準として (a) 成分が98~40重量 は (a) 成分が95~50重量部、(b) 成分が5~5 0 重量部の範囲である。(b)成分が2 重量部未満では 射薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60 部、(b)成分が2~60国量部であり、より好ましく

の和100里最部を基準として10~400重量部、好 150~200翼量部である。 (c) 成分が10重量部 未満のときは、硬化後の樹脂組成物の熱膨張特性の改善 [0048] 本発明の樹脂組成物に用いられるシリカ ((c)成分)の配合割合は、(a)成分と(b)成分 ましくは100~300氫量部である。 より好ましくは ると、容融成形時の樹脂の液動性および金属箔との積層 が不十分であり好ましくない。また400重量部を越え 体を作成したときの金属箱との密着性が低下するので好 ましくない。 【0049】上記の(a)~(c)成分を混合する方法 としては、三成分を溶媒中に均一に溶解または分散させ る格徴組合法、あるいは押し出し機等により加熱して行 る路様としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリ クロロエチレンなどのハロゲン系容様:ヘンゼン、トル う容融プレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられ エン、キシレンなどの芳智族系溶媒;テトラヒドロフラ ンが単独であるいは二種以上を超み合わせて用いられ

æ

既影響を与えない。

限定されない。 通常は、樹脂粗成物を上述した溶媒に溶 解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成 【0050】本発明の樹脂組成物は、あらかじめその用 物を加熱溶験し好みの形に成形する加熱溶験法が用いら **途に応じて所望の形に成形してもよい。成形方法は特に** 75.

イルムを数~数十枚積層し、加熱溶酸法、例えばプレス 成形機で加熱路融り、本樹脂組成物のツートを得ること ができる。本発明の硬化性樹脂組成物およびその硬化性 複合材料は後述するように加熱等の手段により架構反応 を起こして硬化するが、その際の反応温度を低くしたり 不飽和基の架構反応を促進する目的でラジカル開始剤を 【0051】上述したキャスト法と加熱溶験法は単独で **行ってもよい。またそれぞれを組み合わせて行ってもよ** い。例えば、キャスト法で作成された本樹脂組成物のフ 含有させて使用してもよい。 8

【0052】本発明の樹脂組成物に用いられるラジカル

20

(75)

8 0.1~8種数据である。ラジカル開始剤の代表的な例 を挙げると、ペンゾイルパーオキサイド、クメンハイド ロバーオキサイド、2, 5ージメチルヘキサン-2, 5 ソプロピル) ペンゼン、2、5ージメチルー2、5ージ プチルパーオキシ) ブタン、2、2ーピス (tープチル パーオキシ) オクタン、2、5ージメチルー2、5ージ ルー2、3ージフェニルプタンもラジカル関始剤として 使用できる。しかし、本樹脂組成物の硬化に用いられる 関始剤の量は(a)成分と(b)成分の和100部を基 **ほとしてを秘格として0.1~10年制度、好ましくは** 5-ジ(1-ブチルパーギキシ) ヘキシソー3、ジー1 **ープチルパーオキサイド、tープチルクミルパーオキサ** (1-ブチルバーオキシ) ヘキサン、ジクミルバーオキ サイド、ジー・ロープチルバーオキシイソフタレート、1 (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、ジ (トリメチルシ リル) パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニル ツリルスーチャサイド等の過数化物があるがいれのに顧 定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチ - プチルパーオキシペンゾエート、2,2-ビス(t-イド、a, a' ーピス(t – ブチルバーオキシーmーイ -シハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルー2, 服治剤はこれらの風に既依されない。

所録の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない カーポンプラック、アルミナ、タルク、蟹母、ガラスピ 一ズ、ガラス中空球等を挙げることができる。 磁加剤と 質料、染料、着色剤等が挙げられる。また難燃性の一層 範囲の最の充填剤や磁加剤を配合して用いることができ の向上を図る目的で塩素系、臭素系、リン条の離核剤 P. Sb. O. Sb. O. NbSbO. 1/4H **也の熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を一種または** [0053] 本発明の樹脂粗成物は、その用途に応じて 5. 充填剤は撤離状であっても粉末状であってもよく、 しては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、 〇等の騒然助剤を併用することもできる。さらには、

による方法を採用することができる。加熱により硬化を 【0054】 本発明の硬化ポリフェニレンエーテル条数 ル系樹脂硬化物組成物を硬化することにより得られるも のである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子被等 行う場合その遺成は、ラジカル開始剤の種類によっても 50℃の範囲で選ばれる。また時間は、1分~10時間 **脂粗成物は、以上に述べた硬化性ポリフェニレンエーナ** 異なるが、80~300℃、より好ましくは120~2 程度、より好ましくは1分~5時間である。 二種以上配合することも可能である。

明として後述する硬化複合材料と同様、金属箱及び/虫 【0055】 毎られた優化ポリフェニレンエーデル勧陥 超成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能固体核磁気 共鳴スペクトル社、敷分解ガスクロマトグラフィー等の 方法を用いて做脂類成を解析することができる。またこ の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、第4発

たは金属板と張り合わせて用いることができる。

である硬化性複合材料は、(a) 不飽和基を含むポリフ **ェニレンエーテル樹脂、(b) トリアリルイソシアヌレ** ートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)シ 【0056】次に本発明の第3および第4である硬化性 複合材料とその硬化体について説明する。本発明の第3 リカ、および(d)基材、からなることを格徴とする。

トなどの各種ガラス布、アスペスト布、金属繊維布およ 香族ポリアミド戯権、ポリテトラフルオロエチレン繊維 麻布、フェルトなどの天然繊維布;カーボン繊維布;ク ラフト紙、コットン紙、紙一ガラス湿線紙などの天然セ ルロース条布などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上 [0057] (d) 成分の基材としては、ローピングク ロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマッ びその他合成もしくは天然の無後糠権布;ポリピニルア ルコール機能、ポリエステル機能、アクリル機構、全芳 などの合成繊維から得られる繊布または不緻布;綿布、 年せて用いられる。

[0058] (a) 成分と(b) 成分の配合割合は、両 **者の和100重量部を基準として(a)成分が98~4** 0 異量部、(b)成分が2~60重量部であり、より好 ましくは (a) 成分が95~50重量部、 (b) 成分が 5~50 重量部の範囲である。(b)成分が2重量部未 **満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆** また硬化後において非常に触い材料になるので好ましく に60 重量部を越えると誘電特性、吸湿特性が低下し、

国量部、好ましくは20~70里量部である。より好ま 【0059】 (c) 成分の配合割合は、(a) 成分と (b) 成分の和100重量部を基準として10~100 しくは30~50重量部である。(d) 成分の基材の占 める割合は、硬化性複合材料 (a) ~ (d) 100単量 部を基準として5~90重量部、より好ましくは10~ 80 重量部さらに好ましくは20~10 重量部である。

S

(c) 成分のシリカが10重量部未満のときは、硬化後 の樹脂粗成物の熱膨張物性の改善が不十分であり好まし くない。また100重最部を越えると金属との接着力が 低下するので好ましくない。 [0060] (d) 成分の占める割合は、硬化性複合材 料100重量部を基準として5~90重量部、より好ま しくは10~80眞屋部さらに好ましくは20~70眞 最部である。基材が5型最部より少なくなると複合材料 の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材 が90重量部より多くなると複合材料の誘電特性が劣り

は、シランカップリング剤、チタネートカップリング 剤、アルミニウム茶カップリング剤、シルコアルミキー 【0061】本発明の複合材料には、必要に応じて樹脂 と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリ ング剤を用いることができる。カップリング剤として

669

() ()

20

【0062】本発明の複合材料を製造する方法として 、カップリング剤等一般のものが使用できる。

成分と必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香 に溶解または分散させ、基材に含殺させた後乾燥する方 **核条、ケトン条等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一** は、例えば本発明の第1の項で説明した(a)~(c) 缶が挙げられる。

も可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶 [0063] 合硬は浸漬 (ディッピング) 、整布等によ って行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すこと 液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂粗 成および樹脂量に調整することも可能である。

と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複 [0064] 本発明の第4の硬化複合材料は、このよう ることによって得られるものである。その製造方法は特 に限定されるものではなく、例えば抜硬化性複合材料を 複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめる と同時に熱硬化を行い、所留の厚みの硬化複合材料を得 ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料 にして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化す 合材料を得ることも可能である。

は、温度150~250℃、圧力1~500Kg/cm い。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化ある いは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理 することによって硬化させることができる。成形および 硬化は、温度80~300℃、圧力0.1~1000K g/cm*、時間1分~10時間の範囲、より好ましく [0065] 積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い 同時に行われるが、固者をそれぞれ単独で行ってもよ 1、時間1分~5時間の範囲で行うことができる。

[0066] 最後に本発明の第5である積層体について 脱明する。本発明の積層体とは、本発明の第4として上 で説明した硬化複合材料と金属箱より構成されるもので れないが、5~200μm、より好ましくは5~105 アルミニウム箱等が挙げられる。その厚みは特に限定さ ある。ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、 μmの範囲である。

と、金属箱および/または金属板を目的に応じた層構成 **例えば本発明の第3として上で説明した硬化性複合材料** で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に [0067] 本発明の積層体を製造する方法としては、 熱硬化させる方法を挙げることができる。

これらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発 [0068] 本発明の積層体においては、硬化性複合材 料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箱は表層 としても中間層としても用いることができる。上記の **的、徴層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可** 能である。金属箔の接着には接着剤を用いることもでき **一ル系、シアノアクリレート条券が挙げられるが、特に** る。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノ

別の第4と同様の条件で行うことができる。 23

特別平6-172468

[6900]

[奥施例] 以下、本発明を一層明確にするために実施例 を挙げて説明するが、本発明の範囲をいれらの実施例に

[0070]以下の実施例には、各成分として次のよう 現定するものではない。 なものを用いた。

重合国始拠:2,5ージメチルー2,5ージ(tープチ **ルパーオキシ) ヘキシン-3 (日本抽脂 パーヘキシン** 25B; PH25Bと略す) 20

シリカ:

・ヒュウズレックス シランカップリング処理E-2… ・ヒュウズレックス E-2 簡禁(株)数

…東芝セラミッ CUS-85K ・グラスレイン 智袋 (株) 敷 クス (株) 製

難燃剤:デカプロモジフェニルエーテル (旭硝子 FR-1021)

(日本特徴 PATOX-M) ガラスクロス:Eガラス製、目付48g/m³ 森森野姓:S pa Oa

8

[0071] [参考例1] 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂

69629号に開示された公知の方法に従ってnsp 5g/d1、クロロホルム溶液)のアリル基置換ボ リフェニレンエーテル (A-PPEと略す)を特開平1 平均固級率14%、nsp/C=0.62(30℃,

/C=0. 56のポリ (2, 6ージメチルー1, 4ーフ ェニレンエーテル)より合成した。 [0072] æ

[初海例2]

不飽和基を含むポリフェニレンエーテル徴脂

5g/dl、クロロホルム溶液)のプロパルギル基置換 ポリフェニレンエーテル (P – P P E と略す)を参照平 1 - 6 9 6 2 9 号に開示された公知の方法に従って n s p/C=0. 38のポリ (2, 6ージメチルー1, 4ー 平均虧核幣5%、nsp/C=0.40 (30℃,0. フェニレンエーテル)より合成した。

[実施例1~9] [0073]

8

た組成でヘンシェルミキサーを用いて混合し、プレス成 厚み約1mmの硬化物を作成した。この硬化物を、7m m角に切り出し、厚さ方向の熱膨張率を昇温速度20℃ 硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物および硬化 ポリフェニレンエーテル系樹脂粗成物:参考例1 および 2で合成した不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹 脂、トリアリルイソシアヌレート、シリカを表1に示し 形機により200℃、30分の条件で成形・硬化させ、

/分の速さで熱機械分析装置により測定した。 ここにい

20

æ 村 包 翠

3

特開平6-172468

쀭운 ន 2 ន

ii ii • Ħ ន ĸ

ш M

2 2 2

TTAPCOIS-85E T-7XI-DCUS-6SE

8 •

\$25918 1-PPE 80 1XC 40

SOUSSEL 7 P-PPS 60 TAC 40

1-FPI TS TAUC 25 P-PPE 60 TAC 40 1548617 4-PPE 40 TIC 80

HERMS

HARFING TARRETO

4 4

Ç

ETT WASS-2 CATT VATIE-2 ы

2

33

LIK WAR-2

P-PPE 60 Tac 40 6

* [表3]

[0081]

2

ω ы

2

ន

M ED. w

2

~

= 2 9

出がいがたと、おかがりが 処理 21

英雄刺13 1-197 55 1110 45

XXXXII A-PPT 40 INIC 60 ADMENTS A-PPE 40 TAC 50

=

6

LINE WATER-2, FEMBET WITH RIM しりが レクロニー2、タフカップ 40年

** THEFOUT 1 A-PPE 55 TATE 45

LIT WILE-2

A-FPE 75 TAIC 25

東西第10

ğ

う数部部単は30℃から150℃に試算の温度を上昇さ せたときの試料厚みの増加率を租度の変化分である12

0℃ (150℃-30℃) で削った数値である。 [0074]

硬化させ、その熱膨張率を測定した。熱膨張率は対応す *した組成で各成分を実施例1~6と同様な方法で成形・ る実施例の硬化物より大きくなった。

[0075] [数1]

[比較氏] ~4] シリカ10質量部未費として数1に示 *

			SE .	以(職員等)	E C	*	OURSE	8
	発表し	אונ זאונ	PR253	ይባክ	最 ⑤	E €	(pp./c)	
XXXXII	A-FFE 15	THE SS	-	E-07 1-7/12-3 (10)	8	2	ಷ	0
900mm	FFR 15	TAIC 25	•	100 E-37.75-2	200	8	47	0
SECENI 3	F.FE 55	TAIC 65	-	EST HIST-2, WAS TO TO	200	Я	#	0
與抵別4	A-178 15	TAIC 45	-	LUX WALL-2, FINAL TON BUY 40	200	8	8	0
STEEDIS.	09 244-4	TAIC 60	-	E107 14778-2 100	002	æ	3	0
98698	0 3H-Y	TIC 60	-	E-57 1472-2 (00	82	8	=	0
FEEFFIT	09 244-Y	37. 80	•	201 H735-2 100	002	R	\$	0
HONE HIS	B	TE 40	•	7724701S-851 100	92	ឆ	\$	٥
SECTION S	8	312 60	-	7 7247,013-651 40	800	ន	28	٥
1282511	1-18 TA	TAIC 25	•	•	8	Я	73	٥
LENGERI2	8 344-4	T.C. 40	•		200	Я	88	٥
EMERICA	OF 244-Y	TLC 80	۰	1	002	B	22	٥
DESM4	P-776 00	0 JI	•	\$55-STD-CH26.4	82	æ	u	×

[安協例10~17]

リクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液 硬化性複合材料:扱2に示した各々の組成で各成分をト にガラスクロスを表徴して合後を行い、エアーオーブン

復層体:成形後の厚みが約0.8mmになるように上記 の硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、その関面に厚さ 中で乾燥させ、硬化性複合材料を得た。

35μmの飼箱を置いてプレス成形機により成形硬化さ せて積層体を得た。各実筋例の硬化条件を安3に示し た. 圧力はいずれも20kg/cm² とした. 結物性に ついては投3の通りであった。

[0077]

は100重量部以上として表2に示した組成で各成分を トリクロロエチレン中に洛解あるいは分散させた。この **ープン中で乾燥させた。また得られた硬化性複合材料は** このようにして得られた復居体の結物性を以下の方法で 【比較例5~8】シリカの添加量を10重量部未満また お液を実施例 5~8 と同様な方法で合役を行いエアーオ 東銘例 7 ~ 8 と同様な方法で成形硬化し積層体を得た。 関於した。

飼箱を除去した技層体を25mm角に切り出し、トリク ロロエチレン中で5分間煮沸し、外観の変化を目視によ 1. 耐トリクロロエチレン性

り観察した。

[0078] 3. ハンダ耐熱体 1 MH 2 で剤定を行った。

網絡を除去した積層体を25mm角に切り出し、280 このハンダ浴中に120秒回译かん、外観の変化を目視 により観察した。

4. 網絡引き剥し強さ

B

統的に頻箝を引き剝し、その時の応力を引張り試験機に 積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り 後、面に対して垂直なる方向に50mm/分の速さで避 出し、網絡面に幅10mmの平行な切り込みを入れた て御定し、その応力の段低値を示した。

網箔を除去した積層体を7mm角に切り出し、厚さ方向 [0079] 5. 熱酸强特性

の熱膨張量を昇塩速度20℃/分の速さで熱機械分析装

世により測定した。

\$

6. 数配扱れ和

レス成形機により面圧22kg/cm, でプレスし、は み出した樹脂組成物を秤畳し、樹脂粗成物の体積を求め る。これをプレス前の硬化性複合材料中の樹脂組成物の 硬化性複合材料材料を3枚重ね170℃にて10分間プ みの体徴で割った値を示した。

(0.11/0.) g ᄧ æ 8 Ē æ 8 18 æ 86 0-7 V-0 0-0 0-2 V-0 0-7 ۷-0 0-7 0-7 0-7 : 8: 8: Ξ 1. : 2 : 8: 2 が推 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 出版 0.002 0.002 0.002 **0.0** 2.8 0.002 8 0.002 0.00 0.0 0.00 2.3 の出社 *****? 8.7 8.5 8.5 . 8 2.8 2.8 8.7 0 0 0 0 o 0 0 0 o 0 8 83 **8 8** 200 Ħ 8 8 8 東京本 8 8 暠 R ä 景 ă **3**8 И â ¢ Ħ ន Ħ \$ R Ħ 4 MENT O MARKED 10 MANUEL 2 MANERI 13 **英語** 14 MEN115 **死抵**到17 **西班**11 LEAST S HEERING

×:反うと解析が見られた (*) 〇: 外数は良好であった

8

V-0

<u>:</u>

89.0

27

o

8 8

8

HEEM'S H4898

6.0

0

99.

2.8

0

묽 8

2

[0082] 実施例1および2と比較例1、実施例8と 比較例2、および実施例6と比較例3との比較から明ら かなように、硬化樹脂組成物の熱膨張特性は10~40 実施例8と比較例4の比較により、シリカを400重量 郎を越えて協加すると樹脂の流動性が低下して好ましく 0 国量部のシリカを組合することによって改善された。

ないことが明らかである。

動部を越えて容加すると樹脂の流動性が低下し、かつ鯛 箱引き剥し強さが低下して好ましくないことが明らかで 10と比較例5、実施例17と比較例6、および実施例 15と比較例7との比較から明らかなように10~10 0 重量部のシリカを組合する事によって改善された。 奥 簡例17と比較例8との比較により、シリカを100間 ある。又、これらの実施例と比較例から、シリカを混合

しても従来の組成物と比較して硬化性複合材料および硬 [0083] また、硬化複合材料の熱部銀特性は実施例 50

(12)

行着合材料の化学的性質および電気的性質は同等であることがわかる。このことは本発明の税属体が多個プリント配鉄筋用材料として好ましいことを示している。 [0084] を発明の硬化性ポリンエニアンエーデル

※樹脂組成物を用いることにより優れた酸鵯枠性、機貨 体性、耐薬血性、耐燃性を有しかり従来になり低素膨野 等の硬化ポリフェニレンエーテル承樹脂組成物が得られる。

--703-

: